na prawach rękopisu
do użytku służbowego

ZAKŁAD DOŚWIADCZALNY POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
"HYDRO - MECH"
w Kowarach

Raport Nr 1/81

OTRZYMYWANIE TLENKU ŻELAZOWEGO O SPECJALNEJ CZYSTOŚCI

Wykonano na zlecenie: Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Słowa kluczowe: tlenek żelazowy, otrzymywanie, analiza

Kowary 1981

W opracowaniu udział wzięli:

Mgr inż. Andrzej Szczytowski

Dr inż. Andrzej Jasiński

Zespół Laboratorium Związków Czystych

Zespół Laboratorium Spektralnego

Zespół Laboratorium Analitycznego

Zespół Laboratirium Pomiarów Fizyko-chemicznych

Spis treści

		str.
1.	Wstęp	1
2.	Cel pracy	3
3.	Rozpoznanie krajowej bazy surowcowej	4
4.	Otrzymywanie FeOOH metodą niskotemperaturową	8
5.	Obróbka termiczna getytu - otrzymywanie Fe_2O_3	17
6.	Analiza fizykochemiczna produktu	23
7.	Wnioski	25

1. Wstęp.

Technologia produkcji telewizorów kolorowych wymaga zastosowania między innymi tlenku żelaza o specjalnych własnościach fizycznych i wysokiej czystości.

Stosowany materiał powinien spełniać wymogi specyfikacji P-33-1902 A i B podane poniżej:

Skład chemiczny /w %/

Fe_2O_3	min.	99
As	max.	0,01
Mg	"	0,05
Cl	"	0,005
Cu	"	0,01
S	"	0,10
Zn	"	0,05

Własności fizyczne:

- struktura heksagonalna /hematyt/
- ciężar właściwy - 5,0 - 5,3 G/cm^3
- kształt ziarna - kulisty
- wielkość ziarna - 50 - 80 % w granicach 0,5 - 1 um
  punkt 50 % w granicach 0,5 - 1 um
- widmo refleksyjne o kształcie zgodnym ze specyfikacją P-33-1902 B.

Przed zastosowaniem tlenku żelaza do produkcji kineskopów należy dodatkowo przeprowadzić test technologiczny zgodnie z dokumentacją 33 - G - 984 C. W tym celu wykonuje się

mieszaninę zawierającą na jednostkę wagową grafitu specjalnej czystości następujące ilości pozostałych komponentów:

Fe_2O_3 - 3,26

krzemian sodu S 6 2 - 3,12

środek powierzchniowo-czynny Twin 20 - 0,0038

woda dejonizowana - 7,41

Po zmieleniu powyższej mieszaniny w ciągu 10 godzin, nałożeniu na szkło kineskopowe warstwy grubości 30 um i wysuszeniu w temperaturze 70°C powinno się uzyskać opór elektryczny w granicach 800 - 2400 /cal długości. Ponadto tlenek żelaza powinien charakteryzować się dobrą zwilżalnością, przyczepnością do podłoża i nie powinien dysocjować w temperaturze 700°C.

2. Cel pracy.

W wyniku badań prowadzonych w latach 1978 - 1980 w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej opracowano technologię otrzymywania tlenku żelaza o specjalnej czystości w skali wielkolaboratoryjnej na bazie surowca importowanego. Celem pracy było rozpoznanie możliwości zastosowania w bdanej technologii odpadowego surowca pochodzenia krajowego, wykonanie prób w skali półtechnicznej dla sprawdzenia powtarzalności procesu, przekazanie pięciu jednokilogramowych próbek Fe_2O_3 dla wykonania testów technologicznych i w przypadkuuzyskania pozytywnych wyników dostarczenia danych dla opracowania projektu procesowego zakładu o zdolności produkcyjnej 10 - 15 ton Fe_2O_3/rok.

3. Rozpoznanie krajowej bazy surowcowej.

Podstawowym surowcem stosowanym w badanej technologii jest uwodniony siarczan żelazawy. Wysoka czystość końcowego produktu jest warunkowana jakością używanego $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$. W naszym kraju nie produkuje się powyższego odczynnika odpowiadającego wymaganej normie dla materiałów czystych. Interesujący nas surowiec występuje jedynie jako produkt uboczny związany z zagospodarowaniem odpadowych roztworów soli żelazawej kwasu siarkowego, które mogą zagrażać środowisku naturalnemu człowieka. Po wstępnym rozpoznaniu krajowych odpadów zawierających siarczan żelazawy wytypowano cztery źródła tego surowca dla wnikliwszego przeanalizowania możliwości jego zastosowania. W tym celu zakupiono próbki $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ z poniższych zakładów:

- Huta "Florian" - Świętochłowice,
- Łańcucka Fabryka Śrub,
- Kombinat "Police" - Szczecin,
- Huta im. Gen. Karola Świerczewskiego - Zawadzkie.

Powyższe próbki poddano analizie na zawartość zanieczyszczeń różnymi metodami oraz przeprowadzono próby ich zastosowania w badanej technologii w skali laboratoryjnej.
W tabelach nr 1 i 2 zamieszczono wyniki analityczne badanych surowców. Dla porównania zamieszczono również w tabelach wyniki analizy zawartości zanieczyszczeń w surowcu importowanym, przy użyciu którego uzyskano w 1980 roku produkty

odpowiadające normom RCA. Z analizy surowców wynika, że najlepszym surowcem pochodzenia polskiego dla badanej technologii jest odpadowy siarczan żelazawy z Huty im. Gen. Karola Świerczewskiego. Huta zapewnia dostawy powyższego materiału w ilościach niezbędnych dla wyprodukowania ponad 15 ton tlenku żelaza o specjalnej czystości.

Tabela 1. Zawartość zanieczyszczeń w odpadowym siarczanie żelazawym oznaczana spektrograficznie metodą Rusenowa.

Lp.	Rodzaj próby	Zawartość pierwiastka w [%]					
		Mg	Ni	Cu	Zn	Ti	Mn
1	Import	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	-	-	-
2	Świętochłowice	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	10^{-1}	-	-
3	Łańcut	$10^{-2} - 10^{-1}$	10^{-2}	$10^{-3}-10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-2}$	-	-
4	Szczecin	10^{0}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	$10^{-2}-10^{-1}$	$10^{-2} -10^{-1}$
5	Zawadzkie	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}

Tabela 2. Zawartość zanieczyszczeń w odpadowym siarczanie żelazawym oznaczana metodą absorpcji atomowej.

Lp.	Rodzaj próby	Zawartość pierwiastka w /%/						
		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	Ni	Cu	Zn	Mn
1	Import	19,6	0,18	0,0008	0,0048	0,0007	0,0007	0,0248
2	Świętochłowice	19,3	0,06	0,0044	0,0029	0,0003	0,2646	0,0479
3	Łańcut	19,1	0,08	0,0036	0,0095	0,0004	0,0133	0,0508
4	Szczecin	19,5	0,06	0,0074	0,0045	0,0005	0,0036	0,0010
5	Zawadzkie	20,1	0,07	0,0006	0,0039	0,0003	0,0003	0,0284

4. Otrzymywanie FeOOH metodą niskotemperaturową.

Na podstawie dotychczasowych badań wytypowano do prowadzenia doświadczeń w skali półtechnicznej metodę polegającą na wykorzystaniu do wytrącania wodorotlenku żelazawego wody amoniakalnej.

Proces otrzymywania getytu w powyższej metodzie można podzielić na następujące operacje:

- przygotowanie roztworów siarczanu żelazawego, wody amoniakalnej i węglanu sodowego,
- wytrącanie $Fe(OH)_2$ wodą amoniakalną,
- utlenianie żelaza powietrzem sprężonym,
- filtracja w temp. pokojowej,
- repulpacja getytu roztworem Na_2CO_3,
- filtracja w temp. podwyższonych,
- repulpacja getytu wodą demineralizowaną,
- filtracja w temp. podwyższonych.

W skali półtechnicznej proces prowadzono w następujących aparatach:

1/ zbiornik polietylenowy V - 1 m^3 z konstrukcją umożliwiającą intensywne napowietrzanie zawartości zbiornika,

2/ kompresor typ WAN o wydajności 80 m^3 powietrza na minutę,

3/ mucze filtracyjne o powierzchni 0,35 m^2,

4/ mucza filtracyjna o powierzchni 1,5 m^2,

5/ zbiorniki polietylenowe V - 500 dm^3,

6/ mieszadła kwasoodporne,

7/ zbiorniki próżniowe poj. 25 dm^3,

8/ zbiornik próżniowy poj. 200 dm^3,

9/ układ próżniowy o podciśnieniu 0,1 atm.

Przygotowanie roztworów

W badanym procesie wykorzystuje się trzy rodzaje roztworów:

- roztwór siarczanu żelazawego,
- wodę amoniakalną,
- roztwór rozcieńczony węglanu sodowego.

Roztwór siarczanu żelazawego przygotowywano w zbiorniku polietylenowym poj. 1000 dm^3. Do zbiornika wlewano 750 dm^3 wody demineralizowanej i wsypywano przy włączonym mieszadle kwasoodpornym 18,75 kg siedmiowodnego siarczanu żelazawego. Po rozpuszczeniu osadu wyłączano mieszadło i pozostawiano roztwór na kilka godzin bez mieszania. Na powierzchni roztworu tworzyła się cienka warstewka zanieczyszczeń pochodzenia organicznego, którą starano się jak najdokładniej usunąć. Następnie lewarowano zawartość zbiornika do analogicznego zbiornika polietylenowego, pozostawiając nieznaczną ilość roztworu siarczanu żelazawego ze śladowymi ilościami zanieczyszczeń mechanicznych. Roztwór wody amoniakalnej przygotowywano w butli polietylenowej poj. 40 l. Do butli wlewano 10 dm^3 wody amoniakalnej zawierającej ok. 25% NH_3 i uzupełniono wodą demineralizowaną do pełnej objętości.

Po wymieszaniu roztworu uzyskiwano wodę amoniakalną o gęstości 0,979 g/cm^3. Powyższy roztwór służył do wytrącania z roztworu siarczanu żelazawego wodorotlenku żelazawego. Roztwór węglanu sodowego przygotowywano w zbiorniku polietylenowym poj. 500 dm^3. Do zbiornika wlewano 270 dm^3 wody demineralizowanej i wsypywano 27 g Na_2CO_3. Po wymieszaniu roztworu uzyskiwano 270 dm^3 0,01 % roztworu Na_2CO_3, którym przemywano osad otrzymywany po operacjach utleniania żelaza i filtracji w temperaturze pokojowej.

Wytrącanie $Fe(OH)_2$ wodą amoniakalną.

Do zbiornika polietylenowego poj. 1000 dm^3 zawierającego Fe^{2+} o stężeniu w granicach 4,9 - 5,7 g/dm^3 dozowano przy włączonym mieszadle kwasoodpornym wodą amoniakalną do momentu uzyskania pH mieszaniny powyżej 8,1. W wyniku alkalizacji roztworu siarczanu żelazawego wydzielał się osad $Fe(OH)_2$ zgodnie z reakcją

$$FeSO_4 + 2\ NH_4OH \text{ ------- } Fe(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Wodą amoniakalną dozowano w temperaturze niższej od 20°C. W zależności od ilości dozowanej wody amoniakalnej wytrącało się 45 - 85 % początkowej ilości jonów żelazawych i ustalało się pH w granicach 8,1 - 8,6. Po zakończeniu dozowania wody amoniakalnej mieszano zawartość zbiornika w ciągu 30 minut. Parametry procesu wytrącania $Fe(OH)_2$ zamieszczono w tabeli 3.

Utlenianie żelaza sprężonym powietrzem.

Po zakończeniu procesu wytrącania $Fe(OH)_2$ wyjmowano mieszadło kwasoodporne ze zbiornika i montowano konstrukcję umożliwiającą intensywne napowietrzanie mieszaniny reakcyjnej. Do układu podłączono agregat sprężarkowy typ WAN z wykorzystaniem pełnej wydajności agregatu wynoszącej 80 m^3 powietrza na minutę. Napowietrzanie prowadzono przez 2 godziny. W wyniku napowietrzania roztworu przebiegały następujące reakcje:

1/ $2\ Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ FeOOH + H_2O$

2/ $Fe^{2+} + H_2O + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow FeOOH + 2\ H^+$

Utlenianie swobodnych jonów żelazawych do żelazowych oraz ich hydroliza /reakcja 2/ powodowało zmniejszanie się pH do wartości w granicach 4,0 - 4,6 zależnej od ilości wolnych jonów żelazawych przed procesem utleniania. Podczas procesu napowietrzania kontrolowano temperaturę mieszaniny, która nie powinna przekraczać 25°C.

Parametry i wyniki analityczne procesu utleniania zamieszczono w tabeli 4.

Filtracja w temperaturze pokojowej.

Mieszaninę po utlenianiu żelaza pozostawiono na jedną dobę celem maksymalnej sedymentacji osadu. W doświadczeniach nr 1 i 2 osady sedymentowały bardzo wolno, zawieszając się na wysokości ok. połowy objętości mieszaniny poreakcyjnej.

W pozostałych próbach sedymentacja była efektywniejsza i uzyskiwano ok. 70 - 75 % klarownego roztworu nad osadem. Klarowny roztwór każdorazowo lewarowano do ścieków natomiast pozostałą pulpę poddawano rozdziałowi faz na nuczy filtracyjnej o powierzchni 1,5 m^2. Filtrację prowadzono w temperaturze pokojowej, aby zapobiec możliwości trwałej absorpcji siarczanu amonowego w uzyskanym osadzie w temperaturach podwyższonych. Ze względu na bardzo małe ziarna otrzymywanego getytu proces filtracji był bardzo długotrwały. Nuczę filtracyjną trzeba było pokrywać dodatkowo bibułą filtracyjną średniej trwałości, aby uniemożliwić przechodzenie przez powierzchnię filtracyjną ciała stałego. Szczególnie uciążliwa była filtracja osadów uzyskanych w pierwszych dwu doświadczeniach i trwała dla jednej próby około tygodnia czasu, z równoczesnymi stratami masowymi osadu. W pozostałych próbach filtracja trwała 20 - 40 godz.

Repulpacja getytu roztworem Na_2CO_3:

Odfiltrowany osad o wilgotności w granicach 70 - 80 % wsypywano do zbiornika polietylenowego poj. 500 dm^3 zawierającego 270 dm^3 0,01 % roztworu Na_2CO_3, podgrzanego wstępnie do temperatury w granicach 60 - 70°C. Całość mieszano intensywnie mieszadłem śmigłowym szybkoobrotowym w czasie 1 godziny. Po wyłączeniu mieszadła osad szybko sedymentował i po kilku minutach lewarowano roztwór znajdujący się nad osadem do ścieków.

Filtracja w temperaturach podwyższonych.

Ogrzaną pulpę o temperaturze powyżej 60°C poddawano procesowi rozdziału faz na nuczy filtracyjnej o powierzchni 0,35 m^2. Ze względu na rozdrobnienie osadu nuczę trzeba było pokrywać dodatkowo bibułą filtracyjną. Filtracja osadu trwała 4 - 16 godzin. Jedynie w przypadku pierwszych dwu doświadczeń czas filtracji był znacznie dłuższy i podczas każdej operacji filtracji następował duży ubytek masy ciała stałego.

Repulpację getytu roztworem Na_2CO_3 i filtrację w temperaturach podwyższonych wykonywano dwukrotnie.

Repulpacja getytu wodą demineralizowaną i filtracja.

Osad żelazowy przemyty roztworem Na_2CO_3 poddawano następnie kilkakrotnemu procesowi repulpacji wodą demineralizowaną w temepraturze analogicznej jak w przypadku wstępnej repulpacji roztworem Na_2CO_3. Na każdą porcję osadu używano 270 dm^3 wody demineralizowanej. Pulpę mieszano w ciągu jednej godziny, po opadnięciu osadu dekantowano roztwór do ścieków i filtrowano osad od resztek roztworu w temperaturze powyżej 50°C. Czas filtracji był zbliżony do czasu filtracji po repulpacjach roztworem Na_2CO_3.

Parametry operacji przemywania hydratów tlenków żelaza zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 3. Wytrącanie $Fe(OH)_2$ metodą amoniakalną

Lp.	Ilość r-ru dm^3	Stężenie pierwiastka w $/g/dm^3/$							Ilość NH_4OH dm^3	Temp. °CK	Czas dozowania h	pH końcowe
		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	Ni	Cu	Zn	Mn				
1	750	4,93	0,09	0,00020	0,0021	0,00018	-	0,012	20	19	1,5	8,18
2	750	4,85	0,20	0,00024	0,0020	0,00019	-	0,011	20	18,5	1,5	8,10
3	750	5,03	0,08	0,00023	0,0019	0,00016	-	0,010	35	18	2,0	8,43
4	750	5,09	0,05	0,00021	0,0021	0,00017	-	0,011	36,5	17	2,0	8,44
5	750	5,12	0,06	0,00022	0,0020	0,00015	-	0,012	37	18,5	2,0	8,43
6	750	5,30	0,08	0,00024	0,0019	-	-	0,012	39,5	18,5	2,0	8,42
7	750	5,42	0,08	0,00024	0,0021	-	-	0,012	35	17,5	2,0	8,44
8	750	5,56	0,07	0,00026	0,0021	0,00088	0,00025	0,013	40	18	2,0	8,59
9	750	5,74	0,06	0,00022	0,0020	0,00084	0,00031	0,012	58	17,5	2,0	8,49

Tabela 4. Utlenianie żelaza sprężonym powietrzem

Lp.	Ilość powietrza m^3/h	Temp. °C	Czas utleniania h	pH końcowe	Stężenie pierwiastka w /g/dm^3/						Wydajność utleniania %
					Fe^{24}	Mg	Ni	Cu	Zn	Mn	
1	80	20	2	-	2,73	-	-	-	-	-	44,6
2	80	20	2	-	2,56	-	-	-	-	-	47,2
3	80	23	2	4,12	1,54	0,0015	0,0014	0,00010	-	0,0083	69,4
4	80	22	2	3,97	1,84	0,0005	0,0016	-	-	0,0099	64,0
5	80	24	2	4,30	1,48	0,0003	0,0015	-	0,00011	0,0094	71,1
6	80	23	2	4,61	1,60	0,0002	0,0016	-	-	0,0095	69,8
7	80	24	2	4,28	1,90	0,0002	0,0016	-	-	0,0107	65,0
8	80	25	2	4,52	0,83	0,0003	0,0019	0,00012	0,00013	0,0062	85,1
9	80	24	2	4,30	0,85	0,0002	0,0017	0,00011	0,00010	0,0065	85,2

Tabela 5. Przemywanie hydratów tlenków żelaza.

Lp.	Repulpacja r-rem Na_2CO_3					Przemywanie wodą			
	Ilość r-ru dm^3	Ilość Na_2CO_3 g	Temp. °C	Czas h	Ilość repulpacji	Ilość H_2O dm^3	Temp. °C	Czas h	Ilość repulpacji
1	270	27	65	2,0	2	270	65	2	2
2	270	27	70	2,0	2	270	70	2	2
3	270	27	70	2,0	2	270	70	2	3
4	270	27	60	2,0	2	270	60	2	3
5	270	27	65	2,0	2	270	65	2	3
6	270	27	70	2,0	2	270	70	2	3
7	270	70	70	2,0	2	270	70	2	3
8	270	27	65	2,0	2	270	65	2	4
9	270	27	70	2,0	2	270	70	2	5

5. Obróbka termiczna getytu - otrzymywanie Fe_2O_3.

W procesie otrzymywania Fe_2O_3 z getytu można wydzielić następujące operacje:

- suszenie osadu otrzymanego metodą niskotemperaturową,
- mielenie wysuszonego getytu,
- klasyfikacja zmielonego materiału,
- prażenie getytu do Fe_2O_3,
- domielanie końcowego produktu.

Powyższe operacje prowadzono wykorzystując następujące urządzenia:

1/ suszarka komorowa typ SEL - 11,
2/ laboratoryjny młynek kulowy obrotowy porcelanowy prod. RFN,
3/ wibrator typ 2 prod. RFN z sitem 0,2 mm,
4/ piec komorowy typ KO 14 prod. NRD,
5/ piec komorowy typ prod. NRD.

Suszenie osadu FeOOH

Odmyty od zanieczyszczeń FeOOH suszono na tacach ze stali kwasoodpornej w suszarce komorowej typ SEL - 11 w temperaturze 70°C w czasie 48 godzin lub w temperaturze 110°C w czasie 24 godzin. Podczas suszenia okresowo mieszano suszony materiał. Nie zapobiegało to jednak zbrylaniu się suszonego produktu. Podczas suszenia ubytek masy wynosił ok. 80 %.

Mielenie wysuszonego getytu.

Suchy półprodukt mielono w obrotowym porcelanowym młynku kulowym w czasie 8 godzin. Jednorazowy wsad do młynka wynosił ok. 1 kg. Po mieleniu otrzymywano sypki proszek zawierający pewną ilość włókien bibuły filtracyjnej, której nie udało się oddzielić od mokrego getytu po operacjach filtracji.

Klasyfikacja zmielonego materiału.

Wysuszony i zmielony materiał przepuszczano przez sito 0,2 mm umieszczone na wibratorze Thyr 2 celem oddzielenia od włókien bibuły filtracyjnej oraz nieznacznych ilości zlepionego materiału, który nie uległ zmieleniu w młynku kulowym. Masa osadu zatrzymanego na sicie wynosiła ok. 5% całkowitej masy suchego materiału.
Wysuszone próbki analizowano na zawartość zanieczyszczeń. Parametry suszenia i wyniki analiz zamieszczono w tabeli 6. Wartości mas suchego getytu zawarte w tabeli 6 dotyczą frakcji przechodzących przez sito 0,2 mm.

Prażenie getytu do Fe_2O_3.

Prażenie getytu jest jedną z najważniejszych operacji w procesie otrzymywania tlenku żelaza o specjalnej czystości dla celów telewizji kolorowej.
Podczas prażenia w temperaturach powyżej 600°C następuje rozkład getytu zgodnie z reakcją:

$$2\ FeOOH \text{ ---------- } Fe_2O_3 + H_2O$$

Proces prażenia prowadzono w zakresie temperatur 630-680°C w czasie 2-30godzin. Materiał prażony umieszczano w pojemnikach ze stali żaroodpornej i wkładano do nagrzanego do założonej temperatury pieca KO 14 lub.
W piecu KO 14 prażono porcje ważące po 600 g, natomiast w piecu prażono porcje ważące 1200 lub 2400 g.
Podczas prażeń trwających poniżej 4 godzin stosowano okresowe mieszanie w odstępach piętnastominutowych. Przy prażeniach dłużej trwających zawartość tacy mieszano co 1 godzinę. Podczas prażenia ubytek masy prażonej substancji wynosił ok. 12 %. Razem z rozkładem getytu zachodził proces rozkładu siarczanów. Spadek zawartości siarki w produkcie końcowym zależał od czasu prażenia.
Parametry procesu prażenia getytu zamieszczono w tabeli 7.

Domielanie końcowego produktu.

Tlenek żelaza uzyskany po procesie prażenia getytu wymagał dodatkowego domialania, którego celem było rozkruszenie zlepieńców Fe_2O_3, a efektem dodatkowym lepsza zwilżalność i przyczepność do podłoża szklanego. Domielanie prowadzono w identycznym młynku kulowym jak operację mielenia suchego getytu. Prażony materiał charakteryzuje się dużą przyczepnością do podłoża, co znacznie utrudniało operację mielenia. Podczas mielenia wielokrotnie trzeba było odrywać Fe_2O_3 od ścianek młynka, aby ujednorodnić mielony materiał.

Wydaje się, że mielenie na sucho może dać lepsze efekty niż mielenie produktu prażonego. Czas mielenia wynosił 2 - 17 godzin.

Tabela 6. Suszenie uwodnionego tlenku żelaza.

Lp.	Temp. suszenia °C	Czas suszenia h	Masa suchego getytu kg	Zawartość pierwiastka w /%/			Zawartość siarki %
				Mg	Cu	Zn	
1	70	48	0,98	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	1,02
2	70	48	0,84	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	-
3	110	24	3,86	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	-
4	110	24	3,52	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	0,60
5	110	24	3,43	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	0,57
6	110	24	3,27	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	0,63
7	110	24	3,17	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2}	10^{-3} +	0,59
8	110	24	3,35	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3}	0,50
9	110	24	4,11	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2} - 10^{-2}	10^{-3}	-

Tabela 7. Prażenie i mielenie tlenku żelaza.

Lp.	Symbol próby	Temperatura prażenia °C	Czas prażenia h	Czas mielenia h
1	3/30	630	30	8
2	4/2	650	2	2
3	4/6	650	6	3
4	4/17	650	17	17
5	5/2	650	2	13
6	5/13	680	13	-
7	6/2	650	2	-
8	6/3	650	3	-
9	7/3	650	3	3
10	7/29	650	29	15
11	8/30	650	30	14
12	9/30	650	30	6

6. Analiza fizykochemiczna produktu.

Produkty końcowe badanego procesu otrzymywania tlenku żelaza o specjalnej czystości analizowano pod względem zawartości metali ciężkich, niektórych pierwiastków niemetalicznych oraz własności fizykochemicznych.

Analizę zawartości takich metali jak Mg, Cu, Zn oraz arsenu wykonywano na spektrografie PGS - 2 metodą Rusanowa.

Oznaczanie siarczanów wobec karboksyarsenazo wykonywano w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.

Ciężar właściwy produktu wyznaczano metodą piknometryczną.

Analizę wielkości ziarna wykonywano w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Przetworników Obrazu w Warszawie na aparacie Coulter - Counter.

Wyniki analityczne zamieszczono w tabeli 8.

Tabela 8. Wyniki analizy fizykochemicznej produktów prażenia.

Lp.	Zawartość pierwiastka w /%/			Zawartość siarki %	Gęstość G/cm^3	Średnie ziarno d_{50} µm
	Mg	Cu	Zn			
1	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	-	4,89	-
2	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	4,77	-
3	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	5,02	1,35
4	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	5,04	1,55
5	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	4,91	-
6	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	6,16	-
7	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	4,94	-
8	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	5,08	-
9	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	5,03	1,9
10	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} +	-	4,91	1,5
11	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3}	0,06	4,89	-
12	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3}	0,05	4,92	-

7. Wnioski.

Przeprowadzono kompleksowe rozeznanie krajowej bazy surowcowej podstawowego materiału stosowanego w badanej technologii. Z analizy i praktycznego zastosowania siedmiowodnego siarczanu żelazawego pochodzącego z Huty im. Gen. Karola Świerczewskiego w miejscowości Zawadzkie wynika, że krajowy surowiec może zastąpić z powodzeniem surowiec importowany po wstępnej rekrystalizacji.

Wykonane badania w skali półtechnicznej pozwoliły na opanowanie operacji jednostkowych służących do otrzymywania czystego getytu metodą hydrolizy niskotemperaturowej. Opanowano również procesy termicznej obróbki wysuszonego i zmielonego materiału żelazowego. Nie rozwiązano w pełni końcowej obróbki mechanicznej na sucho, od której zależą niektóre własności fizykochemiczne produktu.

Otrzymane próbki czystego tlenku żelaza przekazano do Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Wymagają one sprawdzenia pod względem przydatności technologicznej.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń proponuje się produkcję tlenku żelaza o specjalnej czystości metodą przedstawiono schematycznie na rys. 1. Dla opracowanego schematu technologicznego wykonano bilans masowy zużycia surowców.

Na 1 kg Fe_2O_3 zużywa się:

1/ 6 kg $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$,

2/ 2,5 dm^3 25% wody amoniakalnej,

3/ 20 g Na_2CO_3,

4/ 700 dm^3 wody demineralizowanej.

Dodatkowej pracy wymaga poprawienie efektywności przemywania getytu od zanieczyszczeń, które może wpłynąć na zmniejszenie zużycia wody demineralizowanej będącej najdroższym składnikiem badanej technologii.

na prawach rękopisu
do użytku służbowego

ZAKŁAD DOŚWIADCZALNY POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
"HYDRO - MECH"
w Kowarach

Report Nr 1/81

OTRZYMYWANIE TLENKU ŻELAZOWEGO O SPECJALNEJ CZYSTOŚCI

Wykonano na zlecenie: Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Słowa kluczowe: tlenek żelazowy, otrzymywanie, analiza

Kowary 1981

W opracowaniu udział wzięli:

Mgr inż. Andrzej Szczytowski

Dr inż. Andrzej Jasiński

Zespół Laboratorium Związków Czystych

Zespół Laboratorium Spektralnego

Zespół Laboratorium Analitycznego

Zespół Laboratirium Pomiarów Fizyko-chemicznych

Spis treści

		str.
1.	Wstęp	1
2.	Cel pracy	3
3.	Rozpoznanie krajowej bazy surowcowej	4
4.	Otrzymywanie FeOOH metodą niskotemperaturową	8
5.	Obróbka termiczna getytu - otrzymywanie Fe_2O_3	17
6.	Analiza fizykochemiczna produktu	23
7.	Wnioski	25

1. Wstęp.

Technologia produkcji telewizorów kolorowych wymaga zastosowania między innymi tlenku żelaza o specjalnych własnościach fizycznych i wysokiej czystości.

Stosowany materiał powinien spełniać wymogi specyfikacji P-33-1902 A i B podane poniżej:

Skład chemiczny /w %/

Fe_2O_3	min.	99
As	max.	0,01
Mg	"	0,05
Cl	"	0,005
Cu	"	0,01
S	"	0,10
Zn	"	0,05

Własności fizyczne:

- struktura heksagonalna /hematyt/
- ciężar właściwy - 5,0 - 5,3 G/cm^3
- kształt ziarna - kulisty
- wielkość ziarna - 50 - 80 % w granicach 0,5 - 1 um
  punkt 50 % w granicach 0,5 - 1 um
- widmo refleksyjne o kształcie zgodnym ze specyfikacją P-33-1902 B.

Przed zastosowaniem tlenku żelaza do produkcji kineskopów należy dodatkowo przeprowadzić test technologiczny zgodnie z dokumentacją 33 - G - 984 C. W tym celu wykonuje się

mieszaninę zawierającą na jednostkę wagową grafitu specjalnej czystości następujące ilości pozostałych komponentów:

Fe_2O_3 - 3,26

krzemian sodu S 6 2 - 3,12

środek powierzchniowo-czynny Twin 20 - 0,0038

woda dejonizowana - 7,41

Po zmieleniu powyższej mieszaniny w ciągu 10 godzin, nałożeniu na szkło kineskopowe warstwy grubości 30 um i wysuszeniu w temperaturze 70°C powinno się uzyskać opór elektryczny w granicach 800 - 2400 /cal długości. Ponadto tlenek żelaza powinien charakteryzować się dobrą zwilżalnością, przyczepnością do podłoża i nie powinien dysocjować w temperaturze 700°C.

2. Cel pracy.

W wyniku badań prowadzonych w latach 1978 - 1980 w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej opracowano technologię otrzymywania tlenku żelaza o specjalnej czystości w skali wielkolaboratoryjnej na bazie surowca importowanego. Celem pracy było rozpoznanie możliwości zastosowania w badanej technologii odpadowego surowca pochodzenia krajowego, wykonanie prób w skali półtechnicznej dla sprawdzenia powtarzalności procesu, przekazanie pięciu jednokilogramowych próbek Fe_2O_3 dla wykonania testów technologicznych i w przypadkuuzyskania pozytywnych wyników dostarczenia danych dla opracowania projektu procesowego zakładu o zdolności produkcyjnej 10 - 15 ton Fe_2O_3/rok.

3. Rozpoznanie krajowej bazy surowcowej.

Podstawowym surowcem stosowanym w badanej technologii jest uwodniony siarczan żelazawy. Wysoka czystość końcowego produktu jest warunkowana jakością używanego $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$. W naszym kraju nie produkuje się powyższego odczynnika odpowiadającego wymaganej normie dla materiałów czystych. Interesujący nas surowiec występuje jedynie jako produkt uboczny związany z zagospodarowaniem odpadowych roztworów soli żelazawej kwasu siarkowego, które mogą zagrażać środowisku naturalnemu człowieka. Po wstępnym rozpoznaniu krajowych odpadów zawierających siarczan żelazawy wytypowano cztery źródła tego surowca dla wnikliwszego przeanalizowania możliwości jego zastosowania. W tym celu zakupiono próbki $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ z poniższych zakładów:

- Huta "Florian" - Świętochłowice,
- Łańcucka Fabryka Śrub,
- Kombinat "Police" - Szczecin,
- Huta im. Gen. Karola Świerczewskiego - Zawadzkie.

Powyższe próbki poddano analizie na zawartość zanieczyszczeń różnymi metodami oraz przeprowadzono próby ich zastosowania w badanej technologii w skali laboratoryjnej.
W tabelach nr 1 i 2 zamieszczono wyniki analityczne badanych surowców. Dla porównania zamieszczono również w tabelach wyniki analizy zawartości zanieczyszczeń w surowcu importowanym, przy użyciu którego uzyskano w 1980 roku produkty

Tabela 1. Zawartość zanieczyszczeń w odpadowym siarczanie żelazawym oznaczana spektrograficznie metodą Ruseonowa.

Lp.	Rodzaj próby	Zawartość pierwiastka w [%]					
		Mg	Ni	Cu	Zn	Ti	Mn
1	Import	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	-	-	-
2	Świętochłowice	10^{-2} - 10^{-1}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}- 10^{-2}	10^{-1}	-	-
3	Łańcut	10^{-2} - 10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	-	-
4	Szczecin	10^{0}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}-10^{-1}	10^{-2} -10^{-1}
5	Zawadzkie	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}

Tabela 3. Wytrącanie $Fe(OH)_2$ metodą amoniakalną

Lp.	Ilość r-ru dm^3	Stężenie pierwiastka w /g/dm^3/							Ilość NH_4OH dm^3	Temp. °C	Czas dozowania h	pH końcowe
		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	Ni	Cu	Zn	Mn				
1	750	4,93	0,09	0,00020	0,0021	0,00018	-	0,012	20	19	1,5	8,18
2	750	4,85	0,20	0,00024	0,0020	0,00019	-	0,011	20	18,5	1,5	8,10
3	750	5,03	0,08	0,00023	0,0019	0,00016	-	0,010	35	18	2,0	8,43
4	750	5,09	0,05	0,00021	0,0021	0,00017	-	0,011	36,5	17	2,0	8,44
5	750	5,12	0,06	0,00022	0,0020	0,00015	-	0,012	37	18,5	2,0	8,43
6	750	5,30	0,08	0,00024	0,0019	-	-	0,012	39,5	18,5	2,0	8,42
7	750	5,42	0,08	0,00024	0,0021	-	-	0,012	35	17,5	2,0	8,44
8	750	5,56	0,07	0,00026	0,0021	0,00088	0,00025	0,013	40	18	2,0	8,59
9	750	5,74	0,06	0,00022	0,0020	0,00084	0,00031	0,012	58	17,5	2,0	8,49

Tabela 4. Utlenianie żelaza sprężonym powietrzem

Lp.	Ilość powietrza m^3/h	Temp. °C	Czas utleniania h	pH końcowe	Stężenie pierwiastka w /g/dm^3/						Wydajność utlenianie %
					Fe^{2+}	Mg	Ni	Cu	Zn	Mn	
1	80	20	2	-	2,73	-	-	-	-	-	44,6
2	80	20	2	-	2,56	-	-	-	-	-	47,2
3	80	23	2	4,12	1,54	0,0015	0,0014	0,00010	-	0,0083	69,4
4	80	22	2	3,97	1,84	0,0005	0,0016	-	-	0,0099	64,0
5	80	24	2	4,30	1,48	0,0003	0,0015	-	0,00011	0,0094	71,1
6	80	23	2	4,61	1,60	0,0002	0,0016	-	-	0,0095	69,8
7	80	24	2	4,28	1,90	0,0002	0,0016	-	-	0,0107	65,0
8	80	25	2	4,52	0,83	0,0003	0,0019	0,00012	0,00013	0,0062	85,1
9	80	24	2	4,30	0,85	0,0002	0,0017	0,00011	0,00010	0,0065	85,2

Tabela 5. Przemywanie hydratów tlenków żelaza.

Lp.	Repulpacja r-rem Na_2CO_3					Przemywanie wodą			
	Ilość r-ru dm^3	Ilość Na_2CO_3 g	Temp. °C	Czas h	Ilość repulpacji	Ilość H_2O dm^3	Temp. °C	Czas h	Ilość repulpacji
1	270	27	65	2,0	2	270	65	2	2
2	270	27	70	2,0	2	270	70	2	2
3	270	27	70	2,0	2	270	70	2	3
4	270	27	60	2,0	2	270	60	2	3
5	270	27	65	2,0	2	270	65	2	3
6	270	27	70	2,0	2	270	70	2	3
7	270	70	70	2,0	2	270	70	2	3
8	270	27	65	2,0	2	270	65	2	4
9	270	27	70	2,0	2	270	70	2	5